

3

PAT-NO: JP359190240A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59190240 A
TITLE: PRODUCTION OF FUNCTIONAL GLASS WITH HIGH ABRASION RESISTANCE
PUBN-DATE: October 29, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
NAKANO, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
TOYOTA MOTOR CORP N/A
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC N/A

APPL-NO: JP58061346

APPL-DATE: April 7, 1983

INT-CL (IPC): C03C017/34 , C03B027/00

JS-CL-CURRENT: 65/30.13, 65/60.2, 427/419.3

ABSTRACT:

PURPOSE: Optical thin films of specified composition are formed on the glass surfaces and the product is heated and rapidly cooled to form functional glass of high abrasion resistance.

CONSTITUTION: The glass plate base 1 is coated with thin films of CeO₂ 21 and thin films of SiO₂ 22 alternately into multilayers by vacuum deposition. At this time, thin films of Al₂O₃ or ZrO₂ 23 are formed between both thin films 21, 22. The resultant glass plate is heated at 650 ~ 700°C for about 15min, then rapidly cooled at a cooling rate over 100°C/min by blowing cold air onto both surfaces. The above heat treatment diffuses the Al₂O₃ or ZrO₂ between both layers into the CeO₂ film and the SiO₂ to form the diffusion layer 23. Further, the rapid cooling develops compression stress on the glass surfaces to increase the thermal and mechanical impact strength and abrasion strength of the glass surface by 3 ~ 5 times.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

Document Identifier - DID (1):

JP 59190240 A

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭59—190240

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 17/34
C 03 B 27/00

識別記号

庁内整理番号
8017—4G
7344—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 耐摩耗性機能性ガラスの製造方法

⑮ 特 願 昭58—61346

⑯ 出 願 昭58(1983)4月7日

⑰ 発 明 者 中野健司

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自
動車株式会社内

⑱ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社

豊田市トヨタ町1番地

⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道41番地の1

⑳ 代 理 人 弁理士 大川宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐摩耗性機能性ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

透明ガラス基板上に、少なくとも一層の二酸化珪素の薄膜と少なくとも一層の酸化セリウムの薄膜とから成る光学薄膜を物理的、化学的表面処理技術によって形成する耐摩耗性機能性ガラスの製造方法において、

前記二酸化珪素の薄膜層と、前記酸化セリウムの薄膜層との間に、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2) の少なくとも一種より成る中間物質の層を前記物理的、化学的表面処理技術によって形成し、

その後加熱して前記中間物質をそれに隣接する二酸化珪素の薄膜層及び酸化セリウムの薄膜層へ拡散させ、拡散層を形成し、

その後急速冷却し、前記加熱と該急速冷却によって透明ガラス基板を強化することを特徴とする耐摩耗性機能性ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐摩耗性機能性ガラスの製造方法に関する。機能性ガラスとは、ガラス表面に光学薄膜を形成したガラスであり、反射防止、反射増加等の機能を有する。機能性ガラスとしては、例えば熱線反射ガラスがある。

本発明の製造方法によって製造した機能性ガラスの用途は特に限定するものではないが、耐摩耗性及び機械的、熱的衝撃力に対する強度が優れているため、例えば自動車用窓ガラスのように、屋外で用いられ、苛酷な条件に晒されやすい物品に利用できる。

従来、機能性ガラスは、ガラス基板の表面上に光学薄膜を物理的又は化学的表面処理技術によって形成して製造していた。自動車用窓ガラスに用いる場合ガラス基板としては一般に機械的、熱的な衝撃力に対する強度を増すために予め加熱風冷強化した、いわゆる強化ガラスを用いていた。一方、光学薄膜は一般に機械的な摩擦力に対する耐摩耗性が劣るため、例えば耐摩耗コーティングを

施す等の処理をし、耐摩耗性を向上させていた。ここに光学薄膜とは、ガラス等の基板表面上に該基板表面における反射防止、反射増加等を目的として形成された薄膜であり、光の干渉効果を利用するものである。光学薄膜は一層のみで形成されることもあるが、高屈折率物質と低屈折率物質とを交互に積層したいわゆる多層膜として形成されることもある。光学薄膜を多層膜として形成した場合は反射防止効果、反射増加効果を一層高めることができる。又、反射防止、反射増加を生じさせる光の波長域を広げたり、薄膜を形成する物質の屈折率との関係において該物質の選択の自由度を増すことができる。

しかし、上記したような従来の機能性ガラスは、耐摩耗性が十分なものではなかった。そのため自動車用窓ガラス等に用いるにはやや難があった。また、前記したような従来の製造方法は、ガラスの強化処理と、光学薄膜の耐摩耗性を向上させるための処理とを別個に行なっているため工程が複雑であり、製造に要する時間も長く、又、製造に

消費するエネルギーも大きかった。

本発明は従来の機能性ガラスの製造方法の上記欠点に鑑み案出されたものであり、耐摩耗性及び熱的、機械的衝撃力に対する強度の優れた機能性ガラスを、従来よりも短かい工程で消費エネルギーを少なく製造する方法を提供することを目的とする。

上記目的に沿い、本発明者等は研究を重ねた結果、以下の如き結論に達した。

第1に光学多層薄膜の耐摩耗性は、該多層薄膜を構成する各薄膜層の境界部に拡散層を形成すれば向上させることができる。拡散層とは、前記多層薄膜の各薄膜層の境界面を通して、各薄膜層中の分子がそれぞれ異なる薄膜層中へ相互に拡散して形成される層をいう。

第2に、前記拡散層の形成は、前記光学多層薄膜を450℃程度以上に加熱することによって形成することができる。一方、前記ガラスの加熱風冷強化処理に際し、ガラスを加熱する温度は、該ガラスの軟化温度領域近い温度であり、これは一

般に650℃～700℃程度である。したがって、前記ガラスの加熱風冷強化処理と、前記拡散層の形成は同一温度で行なうことができる。

第3に光学多層薄膜の耐摩耗性の劣る理由の1つは、該多層薄膜を構成する各薄膜層間の密着力が弱いためである。例えば、光学多層薄膜の形成材料として二酸化珪素(SiO_2)と酸化セリウム(CeO_2)を用いた場合、両者の密着力は弱いので耐摩耗性も劣る。従って両者間に両者と親和性の良い物質(中間物質)を介在させて両者間に中間層を形成すれば耐摩耗性を改善することができる。また、中間物質を両者へそれぞれ拡散させ、拡散層を形成すれば密着力はさらに向上する。

以上の結論に基づき本発明者等は、以下の如き機能性ガラスの製造方法を案出した。

即ち、本発明は透明ガラス基板上に、少なくとも一層の二酸化珪素の薄膜と少なくとも一層の酸化セリウムの薄膜とから成る光学薄膜を物理的、化学的表面処理技術によって形成する耐摩耗性機能性ガラスの製造方法において、前記二酸化珪素

の薄膜層と、前記酸化セリウムの薄膜層との間に、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)の少なくとも1種より成る中間物質の層を前記物理的、化学的表面処理技術によって形成し、その後加熱して前記中間物質をそれに隣接する二酸化珪素の薄膜層及び酸化セリウムの薄膜層へ拡散させ、拡散層を形成し、その後急速冷却し、前記加熱と該急速冷却によって透明ガラス基板を強化することを特徴とする耐摩耗性機能性ガラスの製造方法である。

拡散層とは中間物質であるアルミナ、ジルコニアが多層構造の光学薄膜の境界部から各多層薄膜の構成物質である二酸化珪素の薄膜、及び酸化セリウムの薄膜中に拡散して形成された層をいう。拡散層は、又二酸化珪素及び酸化セリウムがそれぞれ相互に各薄膜中へ拡散することによっても形成される。かかる拡散層は前記したように光学多層薄膜を450℃程度以上に加熱することによって形成することができる。拡散層の厚さは3～10nm程度が良い。又、拡散層はその中心部におい

て前記中間物質の濃度を最も高めるのが良い。

光学薄膜はたとえば真空蒸着法、スパッタリング法等のような各種真空表面処理技術によって透明ガラス基板表面上に形成することができる。

耐摩耗性機能性ガラスは、強化ガラス上に光学薄膜を形成し、その後加熱して拡散層を形成することによって製造することもできるが、本発明では、ガラスの強度を向上させるための加熱風冷強化処理と、光学薄膜の耐摩耗性を向上させるための拡散層の形成とを同一工程で行なうことによって製造する。その場合加熱温度は650℃～700℃程度とする。何となれば光学薄膜中の拡散層の形成は450℃程度以上に加熱することによって可能であるが、ガラスの強度を増すための加熱風冷強化処理はガラスの軟化点温度領域である700℃近くまで加熱する必要があるからである。又、ガラスの強度を十分なものとするためには前記加熱後急冷する必要がある、その降溫速度は100℃/sec程度より速くすることが望ましい。加熱は加熱炉内で行ない、冷却は該加熱したガラ

スの両面に空気をむらなく吹きつけることによって行なう。かかる加熱風冷強化処理によって該ガラスの表面には圧縮応力が発生し、熱的、機械的衝撃に対する強度が普通のガラスの3～5倍程度に強化される。尚、該圧縮応力が発生する理由は、前記冷却によってガラスの表面が先に固化するためである。

かかる製造方法によって本発明の機能性ガラスを製造すると、ガラスの加熱風冷強化処理と、耐摩耗性を向上させるための拡散層の形成とを同一工程で行なうことができるため消費エネルギーも少なく、又、短時間で製造できる。さらに、加熱処理が全工程を逃して1回ですむため加熱によるガラス面の歪みが少なく滑かな機能性ガラスを製造することができる。

本発明の製造方法によって製造した機能性ガラスは、拡散層の存在により、耐摩耗性が従来の機能性ガラスよりも非常に優れ、又、機械的、熱的な衝撃に対するガラスの強度も従来の強化ガラスに比較し、遜色がないものである。

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図は本実施例の熱線反射ガラスの製造方法の説明図である。第2図(a)は本発明の製造方法によって製造した耐摩耗性熱線反射ガラスの断面を模式的に示した図であり、第2図(b)は該熱線反射ガラスの拡散層の部分を拡大して示した断面模式図である。又、第3図は上記製造方法における熱処理の温度と、該方法によって製造した熱線反射ガラスのヘーズ値および強化の度合との関係を示す特性図である。第1図に示すように、本実施例の方法は、強化処理を施していないガラス基板10上に光学多層薄膜2を真空蒸着法によって形成した後、650℃～700℃程度に15分間加熱し、その後150℃/secの降溫速度で50℃まで急冷して製造するものである。冷却は、加熱したガラスを空气中で、該ガラスの両面に空気をむらなく吹きつけることによって行なった。

光学多層薄膜2の層構成は第2図(a)に示すように高屈折率物質である酸化セリウムの薄膜層21と低屈折率物質である二酸化珪素の薄膜層2

2とが交互に積層された構造である。さらに、酸化セリウムの薄膜層と酸化珪素の薄膜層との境界部付近には第2図(b)に示すように拡散層23としてアルミナの拡散した層が介在する。酸化セリウムの薄膜層21及び二酸化珪素の薄膜層22の光学膜厚 nd (n は屈折率、 d は膜厚)は反射すべき赤外線の波長 λ の $1/4$ である。例えば、光学多層薄膜2に1000nm程度の波長の赤外線に対する反射増加機能を提供させたい場合は、酸化セリウムの薄膜層21の膜厚 d は115nm程度とし、二酸化珪素の薄膜層22の膜厚 d は170nmとする。なお、アルミナによって形成される前記拡散層23の厚さは3～10nmとし、中間物質であるアルミナの濃度は中間層の中心部付近で最も高く、酸化セリウムおよび二酸化珪素の薄膜層に入り込むに従って低くする。かかる構成の多層薄膜は、真空蒸着法において、蒸着する物質を恒定的、時間的に規制することによって構成した。

中間物質であるアルミナは前記加熱によって第2図(b)に示すように二酸化珪素、及び酸化セ

リウムの各薄膜中へ拡散し、又、逆に二酸化珪素および酸化セリウムもそれぞれ境界面を通して相互に拡散した。又、前記加熱及び急速冷却によって表面が先に固化するため安定した圧縮応力應ができ、ガラスは機械的、熱的な衝撃力に対し、強度を増加した。前記加熱処理の温度の最適値を求めるため各温度において以上の如き実験を行なった。その結果は第3図に示すグラフのようであった。即ち、耐摩耗性の度合を示すヘーズ値は450℃以上の温度での熱処理によって非常に改善される。一方ガラスの強化の度合を示す値は650℃以上の温度での加熱処理によって向上する。従ってガラスの強化、及び耐摩耗性の向上の両者を一度の加熱によって実現しようとする場合は、その加熱処理の温度は650℃～700℃程度が最適である。

以上、要するに本発明は、光学薄膜が少なくとも一層の二酸化珪素の薄膜と少なくとも一層の酸化セリウムの薄膜によって構成される多層膜である耐摩耗性機能性ガラスの製造方法において、ガ

ラスの強化処理と拡散層の形成とを同一の熱処理工程で行なうことを特徴とするものである。

実施例に詳述したところからも明らかな様に本発明の方法によって製造した機能性ガラスは耐摩耗性が第3図に示すように優れ、ガラスの強度も従来の強化ガラスに比べ遜色がないものである。従って自動車の窓ガラスのように屋外で用いられ、苛酷な条件に晒されやすい物品に特に利用価値が高い。又、本発明の製造方法は、ガラスの強化及び多層膜の耐摩耗性の向上を一度の熱処理によって行なうことができるため全工程が短縮され、又、消費エネルギーも少ない。さらに加熱処理が一度ですむためガラス板の歪みも少ない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例である熱線反射ガラスの製造方法の説明図である。第2図(a)及び(b)は本発明の方法によって製造した耐摩耗性熱線反射ガラスの断面を模式的に示した図であり、(a)は断面の全体図、(b)は拡散層を拡大して示した図である。第3図は上記熱線反射ガラス

を製造した際の加熱処理の温度と、ヘーズ値及びガラス強化の度合を示す特性図である。

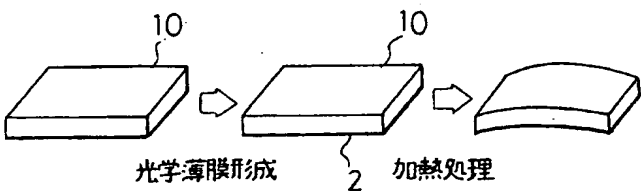
特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 大川 宏

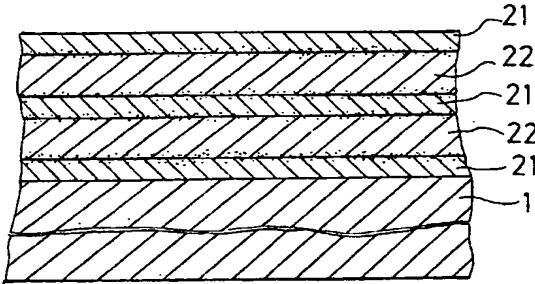
同 弁理士 藤谷 修

同 弁理士 丸山 明夫

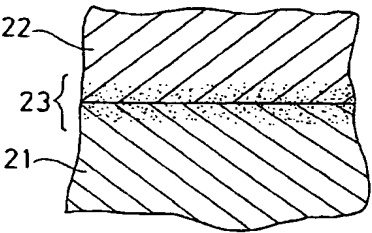
第1図



第2図(a)



第2図(b)



第3図

